

PREPARATION OF GERMANE

Patent Number: JP62017004
Publication date: 1987-01-26
Inventor(s): HIAI ATSUHIKO; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: ☐ JP62017004
Application Number: JP19850152386 19850712
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B6/06
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prepare germanes having low content of by-product economically advantageously by prepg. germanes from halogenated germanes using a specified hydrogenating agent contg. alkyl aluminium monohalide.

CONSTITUTION: In the preparation of germanes from halogenated germanes using a hydrogenating agent prepd. by adding alkyl aluminium halide sufficient to transform above 90mol% trialkyl aluminium to dialkyl aluminium monohalide to a mixture consisting of alkyl aluminium hydride and trialkyl aluminium. A hydrogenating agent prepd. to contain below 0.1wt% metallic Al basing on the amt. of alkyl aluminium hydride in the hydrogenating agent is used. Suitable halogenated germanes to be used are germanium tetrachloride, hexachloro digermance, octachloro trigermane, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-17004

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)1月26日

C 01 B 6/06

6750-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ゲルマン類の製造方法

⑯ 特 願 昭60-152386

⑰ 出 願 昭60(1985)7月12日

⑱ 発 明 者	日 合	淳 彦	高石市加茂12-7-13
⑱ 発 明 者	脇 村	和 生	泉南市信達市場31-230
⑱ 発 明 者	田 中	将 夫	堺市深井中町1080-31
⑰ 出 願 人	三井東圧化学株式会社		東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

ゲルマン類の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルキルアルミニウムハイドライドとトリアルキルアルミニウムの混合物にトリアルキルアルミニウムの90モル%以上をジアルキルアルミニウムモノハライドに変化させるに足る量のアルキルアルミニウムハライドを添加せしめた水素化剤を用いてハロゲン化ゲルマン類よりゲルマン類を製造する方法において該水素化剤中のアルキルアルミニウムハイドライドに対する金属アルミニウムの量を0.1wt%以下にしたものを用いることを特徴とするゲルマン類の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、ゲルマン類の製造方法に関する。さらに詳しくは、特定の水素化剤を用いてハロゲン化ゲルマン類よりゲルマン類を製造する方法に関する。

従来の技術

ハロゲン化ゲルマン類よりゲルマン類を製造する方法とし、リチウムアルミニウムハイドライド、ナトリウムハイドライド、アルキルアルミニウムハイドライドなどの水素化剤を用いる方法はすでによく知られている。工業的に入手しやすいアルキルアルミニウムハイドライドとトリアルキルアルミニウムの混合物を用いて、収率良くゲルマン類を得る方法もすでに我々により提案されている(特願昭59-073045号)。

発明が解決しようとする問題点

工業的にトリアルキルアルミニウムを製造する工程より入手できるアルキルアルミニウムハイドライドとトリアルキルアルミニウムの混合物を用いて、上記特願昭59-073045の方法に従ってゲルマン類を製造すると、極めて収率よくゲルマン類が得られるが、問題点としてアルキルゲルマンなど副生物が生成することを我々は見出した。

この副生物を除去するためには多大のエネルギーと設備が必要であり、上記副生物の少ないゲル

マン類の製造法の開発が望まれていた。

問題点を解決するための手段

本発明者は、前記問題点を解決するため鋭意研究を行い、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明は、アルキルアルミニウムハイドライドとトリアルキルアルミニウムの混合物にトリアルキルアルミニウムの90モル%以上をジアルキルアルミニウムモノハライドに変化させるに足る量のアルキルアルミニウムハライド又は塩化アルミニウムを添加せしめた水素化剤を用いてハロゲン化ゲルマン類よりゲルマン類を製造する方法において、該水素化剤中のアルキルアルミニウムハイドライドに対する金属アルミニウムの量を0.1wt%以下にしたものを用いることを特徴とするゲルマン類の製造方法である。

本発明において製造されるゲルマン類とは、モノゲルマン、ジゲルマン、トリゲルマンなどの水素化ゲルマニウムでありそれらは以下の対応するハロゲン化ゲルマン類より製造される。

本発明において原料であるハロゲン化ゲルマン

とは、一般式 GeX_{2n+2} で表わされる化合物である。この式でXはハロゲン原子であるが、4個の置換基のうちの一部は水素原子、アルコキシ基、であってもよく、nは1, 2又はそれ以上であるがnが大きくなると取扱いの困難さが大きくなっていく。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基などでありハロゲンとしては塩素、臭素であってよい。

特に好ましいハロゲン化ゲルマン類としては、四塩化ゲルマニウム、ヘキサクロロジゲルマン、オクタクロロトリゲルマンなどが挙げられる。

本発明におけるジアルキルアルミニウムハイドライドは、一般式 R_2AlH で示される還元性化合物である。

Rは炭素数1から10までのアルキル基であり、例えば、エチル基、n-プロピル基、イソブチル基である。上記一般式で示される化合物の内、工業的に入手が容易なのは例を挙げれば、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドである。

本発明におけるトリアルキルアルミニウムとは、一般式 R_3Al で示される化合物である。

Rは炭素数1から10までのアルキル基であり、例えば、エチル基、n-プロピル基、イソブチル基である。

工業的規模で入手可能なアルキルアルミニウムハイドライドとトリアルキルアルミニウムの混合物では、上記アルキル基のRは両者で一致するのが通常であるが、Rとして2種以上のものを含有することもある。またアルキルアルミニウムハイドライドとトリアルキルアルミニウムの混合物中の両者の重量比は通常3:7~8:2のものが得やすい。

工業的には上記混合物はアルキルアルミニウムの製造工程での中間体として入手できる。即ち、トリアルキルアルミニウムにアルミ粉を懸濁させ、水素を高圧で付加する工程で得られる。従って必然的にトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライドの他に通常ジアルキルアルミニウムハイドライドに対して未反応の1wt%

~数wt%のアルミ粉が含有されている。

上記混合物をそのままハロゲン化ゲルマン類の反応に用いるとゲルマン類の収率が極めて低いが、上記混合物にアルキルアルミニウムハイドライドを添加しトリアルキルアルミニウムの90モル%以上をジアルキルアルミニウムモノハライドに変化させることで収率は大幅向上するがアルキルゲルマンなどの副生物が多く生成する。

本発明におけるアルキルアルミニウムハイドライドとは、一般式 AlR_nX_{3-n} で示される化合物である。Xはハロゲンであり例えばクロル基、ブロム基である。

Rは炭素数1から10までのアルキル基であり、例えば、エチル基、n-プロピル基、イソブチル基である。しかしアルキル基の存在は必須のことではないから、nは、0, 1, 1.5の内、任意の数となる。

上記一般式で示される化合物の内、好ましい例を挙げれば、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソブチ

ルアルミニウムジクロライド、塩化アルミニウムである。そしてこれらの化合物を混合して用いても本発明を実施することができる。

アルキルアルミニウムハイドライドとトリアルキルアルミニウムの混合物に添加するアルキルアルミニウムハイドライドの種類は、アルキル基が三者共同であっても異なってもさしつかえない。また本発明に云うジアルキルアルミニウムモノハイドライドとは、一般式 AR_1R_2X で示される化合物である。

R_1, R_2 は炭素数 1 から 10 までのアルキル基であり、例えば、エチル基、ノープロピル基、イソブチル基である。そして同一であってもよいし、異なってもよい。

X はハロゲン原子であり、例えば、塩素、臭素である。

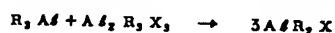
上記一般式で示される化合物の内、例を挙げれば、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライドである。

次に、アルキルアルミニウムハイドライドとトリ

アルキルアルミニウムの混合物に添加するアルキルアルミニウムハイドライドの本発明で特定する量は、トリアルキルアルミニウムの 90 モル% をジアルキルアルミニウムモノハイドライドに変化させるに足る量以上の量である。この添加量は、混合物中のトリアルキルアルミニウムの量と、アルキルアルミニウムハイドライドに存在するハロゲン原子の量により決定される。例えば、アルキルアルミニウムジハイドライドと、アルキルアルミニウムセスキハイドライドの場合は、混合物中に存在するトリアルキルアルミニウムの 90 モル% 以上添加せねばならない。

塩化アルミニウムの場合は、同じく 45 モル% 以上添加せねばならない。

何故なら、本発明に云うアルキルアルミニウムハイドライドは次のようにそれぞれトリアルキルアルミニウムモノハイドライドを生ずる。



してアルミ粉を分離する方法、或は伊過によって分離することも可能である。

上述の方法で本発明における水素化剤とすることができる。この水素化剤とハロゲン化ゲルマン類の反応方法については前述の特願昭 59-073045 号で開示された方法がそのまま採用でき反応をより低温で行うためのエーテル類の使用なども可能である。反応温度としては $-30 \sim 100^\circ\text{C}$ 通常 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 反応圧力については特に制限はなく、常圧で行うこともできる。

< 効果 >

本発明の方法を実施することにより、アルキルゲルマンなどの副生物をほとんど生成することなく安価なジアルキルアルミニウムを用いてゲルマン類を製造することができ工業的に極めて価値がある。

< 実施例 >

以下に実施例を挙げ本発明をさらに説明する。

実施例 1、2 及び比較例 1

500 ml のステンレス製撹拌式オートクレ

すなわち、アルキルアルミニウムジハイドライドとアルキルアルミニウムセスキハイドライドはトリアルキルアルミニウムの当量で反応してジアルキルアルミニウムモノハイドライドを生ずるが、塩化アルミニウムはトリアルキルアルミニウムの $\frac{1}{2}$ 当量で反応してジアルキルアルミニウムモノハイドライドを生ずるから、本発明においてこれらはそれぞれ 90 モル% 以上又は 45 モル% 以上添加しなければならないことになる。

またアルキルアルミニウムハイドライドの最大添加量は、通常 2 モル倍程度である。この範囲を越えると収率が低下し好ましくない。

本発明において肝要なのは、ジアルキルアルミニウムハイドライドに対するアルミ粉の量を 0.1 wt% 以下にして用いることであり、特に 0.01 wt% 以下にすることで、アルキルゲルマンなどの副生量を大幅に低下させることができる。

アルミ粉の除去方法については特に制限はないがジアルキルアルミニウムハイドライド、トリアルキルアルミニウムを蒸発留出することで残渣と

ープにガス流量計を介在させて500mlのステンレス製ガス捕集用トラップを連結した。またオートクレーブには、外部から流動パラフィンに溶解した四塩化ケイ素を装入する定量ポンプを接続した。装入管はディップ管にした。これらの全系を反応前にヘリウム雰囲気にした。ガス捕集用トラップを液体チッ素で冷却した。

ジアルキルアルミハイドライドとトリアルキルアルミニウムの混合物として、ジエチルアルミニウムハイドライド70wt%、トリエチルアルミニウム30wt%のものを用いた。比較例1としてはアルミ粉を対ジエチルアルミニウムハイドライド10wt%含有するもの、実施例1ではケイソウ土をプレコートした加圧濾過器を用いてアルミ粉を除去したもの(アルミ粉0.008%)、実施例2では単蒸留(11mmHgで減圧下で158℃までの留分を得た)してアルミ粉を0.0003%としたものを用いた。

これらのジエチルアルミニウムハイドライドとトリエチルアルミニウム及びアルミ粉混合物それ

ぞれ49.2gを流動パラフィン50gで希釈した。この場合ジエチルアルミニウムハイドライドは0.4モル、トリエチルアルミニウムは0.129モル存在した。この混合物にエチルアルミニウムジクロライド16.4g(0.129モル)を23gの流動パラフィンに溶解して滴下した。この量はトリエチルアルミニウムをジエチルアルミニウムモノクロライドに変化させるに必要な量の100モル%である。この3種のアルキルアルミニウム化合物の混合物を容器に入れて30℃にて2mmHgの減圧下20分脱ガスした。しかるのち雰囲気をヘリウムにして、500mlオートクレーブに装入した。

四塩化ゲルマニウム21.4g(0.1モル)を流動パラフィン28gに溶解した。これを定量ポンプで、40℃に保ったオートクレーブに2時間で圧入した。発生したモノゲルマンガスはトラップに捕集した。

反応終了後ヘリウムで反応系内の残存モノゲルマンガスをトラップへ送り出し、捕集した。

トラップのガス組成は、ガスクロマトグラフ法で

測定した。

結果は表1に示す。

	$\text{GeH}_4/\text{GeCl}_4$ モル%	$\text{GeH}_3\text{C}_2\text{H}_5/\text{GeCl}_4$ モル%
実施例1	81.6	5.4
実施例2	86.2	3.9
比較例1	75.3	12.8

特許出願人

三井東圧化学株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)